PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

11-049756

(43) Date of publication of application: 23.02.1999

(51)Int.CI.

C07D237/30 G03C 1/498

(21)Application number: 09-332234 (71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO

LTD

(22)Date of filing:

02.12.1997 (72)Inventor: ASANUMA NAOKI

(30)Priority

Priority number: 09149249

Priority date: 06.06.1997

Priority country: JP

(54) NEW PHTHALAZINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound having improved volatility and excellent environmental sanitation and safety and useful as an intermediate for pharmaceuticals and agrochemicals and an additive for photographic materials. SOLUTION: The objective compound is expressed by formula I (R is a 4C aliphatic hydrocarbon group), preferably a compound of formula II, etc. The compound can be produced e.g. by reacting 4isobutylbenzaldehyde with hydrazine monohydrate in a solvent such as methanol and condensing the resultant N,N'-bis(4isobutylbenzylidene)hydrazine in the presence

anhydrous aluminum bromide to form a phthalazine skeleton.

П

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

of anhydrous aluminum chloride and

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-49756

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FΙ

C 0 7 D 237/30

C 0 7 D 237/30

G 0 3 C 1/498

502

G 0 3 C 1/498

502

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-332234

(22)出願日

平成9年(1997)12月2日

(31) 優先権主張番号 特願平9-149249

(32)優先日

平9 (1997) 6月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 浅沼 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規なフタラジン化合物

(57)【要約】

【課題】揮散性を改良したフタラジン化合物を提供す

【解決手段】下記式で表されるフタラジン化合物。(式 中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水素基を表す。) 【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表されるフタラジン化合

一般式(I)

【化1】

(式中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水素基を表 す。)

【請求項2】 一般式 (I-a) で表されるフタラジン 化合物。

一般式 (I-a)

【化2】

(式中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水素基を表 す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、医薬品及び農薬の 中間体、あるいは写真材料用添加剤として有用な新規フ タラジン誘導体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】フタラジン誘導体は医薬品及び農薬の中 間体として利用され、これまで種々の誘導体が合成され ている。医薬品、農薬の開発においては化合物構造に起 30 因する諸物性(分子量、親疎水性、酸塩基性(pK a)、酸化還元性など)と目的性能の間の構造活性相関 を調査し、化合物を設計することが必要であり、様々の 置換基を持つ誘導体が製品開発上必要である。

【0003】また、フタラジンそのものは写真材料、と りわけ熱現像写真材料において、「色調剤」として利用 されている。「色調剤」とは、熱現像写真材料において 銀画像の像密度(画像濃度)、銀の色調および熱現像性 を改良する目的で写真材料中に必要により添加される素 材である。

【0004】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する 熱現像写真材料とは、例えば、米国特許第315290 4号、3457075号、及びD MorganとB Shely によ る「熱によって処理される銀システム (Thermally Pro cessed Silver Systems) | (Imaging Processes an d Materials, Neblette 第8版、Sturge、V. Walwort h、A Shepp 編集、第2頁、1969年)に開示されて

【0005】この様な熱現像感光材料は、還元可能な銀 塩 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハ so

ロゲン化銀)、及び還元剤を通常(有機)バインダーマ トリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感 光材料は常温では安定であるが、露光後高温(例えば、 80℃以上)に加熱した場合に還元可能な銀源(酸化剤 として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じ て銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜 像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀 塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これ は非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0006】フタラジン、あるいは誘導体を何らかの目 的(例えば、写真材料、とりわけ熱現像写真材料用の添 加剤として使用する等)で使用する場合、時として問題 となることは、フタラジン、あるいは誘導体の揮散性

(昇華性)である。即ち、フタラジン、あるいは誘導体 を含有する製品を熱のかかる条件に暴露すると化合物の 揮散が起こり、(加熱)装置の汚染、製品周囲の環境悪 化、及び製品の性能変動などの問題を起こす危険があ

【0007】熱現像写真材料においては写真材料を加熱 装置にかけ、熱現像させる関係上、揮散による装置、周 辺の汚染が発生しやすく、環境、安全面から揮散性を低 減させたフタラジン誘導体が求められていた。同時にフ タラジンの代替素材として使用した場合に揮散性改良以 外の諸性能が悪化しない素材が求められていた。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、医薬 品及び農薬の中間体、あるいは写真材料用添加剤として 有用な新規フタラジン誘導体を提供することである。本 発明のもう一つの課題は揮散性が改良され、環境、安全 面に優れた新規なフタラジン化合物を提供することであ

[0009]

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記の手段 により達成できた。

(1) 一般式(I)で表されるフタラジン化合物。 一般式(I)

[0010]

【化3】

$$R \xrightarrow{H} N$$

【0011】 (式中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水 素基を表す。)

【0012】(2) 一般式(I-a)で表される新規 なフタラジン化合物。

一般式(I-a)

[0013]

[14]

【0014】 (式中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

[0015]

【発明の実施の形態】一般式(I)について詳細に説明 する。Rで表される炭素数4以上の脂肪族炭化水素基と しては、例えば、アルキル基(直鎖、分岐、または環状 10 の好ましくは炭素数4~30、より好ましくは炭素数4 ~20、更に好ましくは炭素数4~12、特に好ましく は炭素数4~8であり、例えば、nープチル、iso-プチル、tertープチル、n-オクチル、tert-オクチル、nーデシル、nーヘキサデシル、シクロプロ ピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられ る。)、アルケニル基(直鎖、分岐、または環状の好ま しくは炭素数4~30、より好ましくは炭素数4~2 0、更に好ましくは炭素数4~12、特に好ましくは炭 素数4~8であり、例えば、2-ブテニル、3-ペンテ 20 ニル、1-メチルプロペニル、3-メチル-2-プテニ ルなどが挙げられる。)、アルキニル基(炭素数4~3 0、より好ましくは炭素数4~20、更に好ましくは炭 素数4~12、特に好ましくは炭素数4~8であり、例 えば、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アラルキ ル基(炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~2 0、更に好ましくは炭素数7~12であり、例えば、ベ ンジル、2-フェニルエチル、ナフチルメチル、4-ト リルエチルなどが挙げられる。)などが挙げられる。

【0016】 Rで表される炭素数 4 以上の脂肪族炭化水 30 素基としてより好ましくは、アルキル基、アラルキル基 であり、更に好ましくは、アルキル基である。また、アルキル基の中でも分岐を有するもの(例えば、iso-

[0026]

ブチル、tertーブチル、tertーオクチルなどが 挙げられる。)が特に好ましい。

【0017】 一般式 (I) で表される化合物の内、より好ましくは一般式 (I-a) で表される化合物である。 一般式 (I-a)

[0018]

【化5】

$$\mathbb{R} \overset{H}{\longleftrightarrow} \mathbb{N}$$

【0019】 (式中、Rは炭素数4以上の脂肪族炭化水 素基を表す。)

【0020】一般式 (I) で表される化合物の内、更に好ましくは一般式 (I-b) 、一般式 (I-c) で表される化合物である。

一般式(I-b)

[0021]

【化6】

【0022】一般式(I-c)

[0023]

【化7】

【0024】以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

[0025]

【化8】

1 - 2

【化9】

1 - 9 1 - 11 N

【0028】本発明の一般式(I)で表される化合物は、例えば、RG日derField,"Hetrocyclic Compounds", John Wiley and Sons, Vol. 1~9, 1950-1967 やAR Katritzky,"Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 1984などに記載されている既知の方法によって合成することができる。既知の合成法の大部分は、基本的に対応するフタル酸誘導体(フタルアルデヒド、フタル酸無水物、フタル酸エステルなど)を合成し、これらとヒドラジンを縮合してフタラジン骨格を形成するものであるが、Tetrahedron letter, 22, 345(1981)に記載されているようにアリールアルダジン誘導体の環化反応から合成する事も可能である。

【0029】以下に本発明の一般式 (I) で表される化合物の代表的合成例として、新規なフタラジン誘導体である一般式 (I-b)、一般式 (I-c) で表される化合物の合成について述べる。

【0030】合成例1 一般式 (I-b): (例示化合物 I-1)の合成

(1) N, N'-ビス-(4-イソプチルベンジリデン) ヒドラジンの合成

3リットル三口フラスコに4ーイソプチルベンズアルデヒド638.5g(3.94モル)とメタノール1リットルを入れメカニカルスターラーにて提拌、混合した。反応容器を水で冷却しながらヒドラジン一水和物98.5g

(1.97モル)を反応液温度を50℃以下に保ちなが ら徐々に滴下した。滴下終了後、そのまま30分加熱還 流させた後、1日放置した。目的物が析出している反応 混合物を攪拌下、5℃以下に冷却した後、吸引濾過にて 採取、冷メタノール500mでかけ洗い洗浄し、乾燥さ せ目的物を615.9 g得た。収率97.6%

6

$$I-8$$

$${}^{n}C_{12}H_{25}$$

【化10】

先に合成したN,N'ービスー(4ーイソブチルベンジリデン)ヒドラジン36.2g(0.113モル)、無水塩化アルミニウム100g(0.75モル)と無水臭化アルミニウム100g(0.375モル)を1リッル三口フラスコに入れ190℃に加熱、溶融し、40分反応させた。反応後、熱反応混合物を氷水1リットルに注ぎ、溶解、失活させた。濃塩酸を添加し反応液pHを約1に調整し20分攪拌した後、不溶物タール成分をセライト濾過、除去した。得られた酸性水溶液に水酸化カリウムを添加、pHを10以上に調整した後、酢酸エチルを加えて有機物を抽出した。抽出液を乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトクラフィー(シリカゲル500g、展開溶媒:酢酸エチル)にて精製を行い、化合物I-9を5.5g得た。収率26% 沸点132~136℃(0.4 Torr)

【0032】合成例2 一般式 (I-c): (例示化合物 I-2)の合成

1 リットル三ロフラスコにNープロモコハク酸イミド195g(1.2 モル)、四塩化炭素300mを入れ、攪拌下加熱、還流させたところへ別途調製した、4-tertープチルーoーキシレン40.6g(0.25 モル)とアゾビスプチロニトリル1g(6ミリモル)の四塩化炭素溶液(300ml)を30分かけて滴下した。滴下終了後、そのまま4時間反応させた後、反応液を室温まで冷却、水300mlを加えて1時間攪拌した。ジクロロメタン100m×2回の抽出を行い有機層を乾燥、濃縮後、

50 得られたオイルに n - ヘキサン 1 0 0 m を加えて再結晶

を行い、目的物を79g得た。収率66%

[0033] (2) 4-tert-ブチルフタルアルデ ヒドの合成

2 リットル三口フラスコに先に得られたテトラブロモキシレ ン71.2g(0.15モル)と酢酸200mlを入れ、 加熱、還流させキシレン誘導体を溶解させた。加熱溶液 に2M水酸化ナトリウム水溶液650mlを3時間かけて 滴下し、その後8時間加熱を継続させた。加熱、反応終 了後、反応液を室温まで冷却しジクロロメタン 2 0 0 ml ×2回の抽出を行い有機層を乾燥、濃縮後、得られたオ イルをシリカゲルクロマトグラフィー (シリカゲル80 0g、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5) にて精製し、目的物を18.7g得た。収率65.5%

【0034】(3)例示化合物 I-2の合成 先に合成したフタルアルデヒド16g(84ミリモル) をエタノール200mに溶解し、氷水で冷却し20℃以 下に保ちながらヒドラジン一水和物4.5g(90ミリ モル) 滴下した。滴下終了後反応液を室温まで温め1時 間放置した後、溶媒を減圧留去させて目的物粗結晶を得 た。粗結晶を酢酸エチル/n-ヘキサンの混合溶媒にて 20 再結晶精製し合計、14.2gの例示化合物 I-2を得 た。収率91% 融点121~124℃

【0035】本発明のフタラジン化合物は、医療品や農 薬の中間体、あるいは写真材料の添加剤として有用であ る。本発明のフタラジン化合物を用いることのできる写 真材料としては、例えば、特開平9-15806号、同 8-240877号、同5-188550号、同6-3 779号、同6-208196号、欧州特許公開第08 03764A1号、同0571959A2号等に記載の ものが挙げられる。

【0036】以下、実施例をあげて本発明を更に詳細に 説明するが、本発明はこれらに限定されるものではな

[0037]

(5)

【実施例】

(実施例1) 熱重量測定による揮散性の評価 以下に示す比較例化合物と本発明の化合物(表1に記 載) それぞれについて熱重量測定装置(セイコー電子工 業製TG/DTA220)を用いて120℃、1時間の 加熱条件における重量の減少を測定した。結果を表1に 示す。

[0038] 【化11】

比較化合物A

フタラジン

比較化合物 B

比較化合物C

[0039]

	【表 】				
化 合 物	加熱温度 (℃)	加熱後の残存率 (%)	備考		
比較化合物A	124.6 - 124.6	84.6	比較例		
″ В	124. 4 - 124. 7	83.0	"		
" C	124.4 - 124.6	81.8	"		
例示化合物 I - 1	124.5 - 124.7	96.3	本発明		
" 1-2	130. 9 - 132. 7	92.1	"		

【0040】表1より、本発明の化合物は化合物その物 自体の揮散性が改良されていることがわかる。

【0041】 (実施例2) 写真材料に含有させた状態 での揮散性の評価

(ハロゲン化銀粒子Bの調製) 水700ml にフタル化ゼラ

pHを5.0 に合わせた後、硝酸銀18.7gを含む水溶液159m 1 と臭化カリウムと沃化カリウムを92:8 のモル比で含 む水溶液をpAg7.8に保ちながらコントロールドダブルジ ェット法で10分間かけて添加した。ついで硝酸銀55.4g を含む水溶液476ml と六塩化イリジウム酸二カリウムを チン24g及び臭化カリウム30ngを溶解して温度40℃にて 50 7μモルノリットルと臭化カリウムを1モルノリットルで含む水

10

溶液をpAg7.6に保ちながらコントロールドダブルジェッ ト法で30分間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈 降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.2 gを加 え、 pH5.9、 pAg8.0 に調製した。沃化銀含有量コア 8 モル%、平均2モル%、粒子サイズ0.07μm、投影面積 直径の変動係数10%、(100)面比率85%の立方体粒子で あった。

【0042】得られたハロゲン化銀粒子Bに対し、温度 を60℃に昇温して、銀1モルあたりチオ硫酸ナトリウム ルジフェニルフォスフィンセレニドを6μモル、テルル 化合物 1 ϵ 1.7 μ モル、塩化金酸 3.9 μ モル、チオシア ン酸220 μモルを添加し、120 分間熟成した。その後温

度を50℃に変更して増感色素Cをハロゲン化銀 1 モルに 対して5×10-4 モル、増感色素Dを3×10-4 モル攪拌し ながら添加した。更に、沃化カリウムを銀に対して3.7 モル%添加して30分攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化 銀粒子Bの調製を終了した。

[0043]

【化12】 テルル化合物 1

[0044] 【化13】

増感色素C

增感色素 D

キシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5cc 添加して良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。 その後、0.5mmのジルコニア製ビーズ360g用意し てスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1 / 4 G サンドグラインダーミル:アイメックス(株) 製)にて 3時間分散し、還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒 子径は、粒子の80m %が0.3 μ m以上1.0 μ m以下であ った。

• N(C2H5)3

【0047】(被り防止剤固体微粒子分散物の調製)ト リプロモメチルフェニルスルホン10gに対してヒドロキ シプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5g添 加して良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。そ の後、還元剤固体分散物の調製と同様にして被り防止剤 の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は70m %が0.3 μm以上1.0 μm以下であった。

【0048】(色調剤の固体微粒子分散物の調製)比較 化合物あるいは本発明のフタラジン化合物 I-1、I-2 (表2に記載)をそれぞれ10gに対してそれぞれヒド ロキシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5 g添加して良く攪拌して5時間放置した。その後、還元 剤微粒子分散物の調製と同様にして色調剤の固体微粒子

【0045】 (有機酸銀微結晶分散物Bの調製) ベヘン 酸40g、ステアリン酸7.3g、水500mを温度90℃で20 分間攪拌し、1N-NaOH187mlを15分間かけて添加し、1Nの 硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次にIN硝酸 銀水溶液124ml を 2 分間かけて添加し、そのまま40分間 攪拌した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、濾水の 伝導度30μS /cmになるまで固形分を水洗した。こうし て得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキと して取り扱い、乾燥固形分33.4g相当のウエットケーキ に対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150 m添加 し、良く混合してスラリーとした。このスラリーを分散 40 機(商品名;マイクロフルイダイザーM110-E/H、マイ クロフルイデックス・コーポレーション製、壁面衝突型 チャンバー)に装入し分散操作を行った。この際の衝突 時の圧力は500kg/cm であった。このようにして、 電子顕微鏡観察により平均短径0.04 μ m, 平均長径0.8 μm, 投影面積変動係数35%の針状粒子である有機酸銀 の微結晶分散物Bの調製を終了した。

【0046】 (還元剤固体微粒子分散物の調製) 1.1-ビ ス(2-ヒドロキシー3,5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン10gに対してヒドロ 50

して現像促進剤の微粒子分散物を調製した。平均粒子径は70×1%が0.4 μm以上1.0 μm以下であった。

【0049】(現像促進剤微粒子分散物の調製)3,4 ージヒドロー4ーオキソー1,2,3ーベンゾトリアジン5gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.7gと水94.3cc添加して良く攪拌し、2時間 放置した。その後、還元剤微粒子分散物の調製と同様に

分散物を得た。平均粒子径はすべて60mm %以上が0.3 μ

m以上1.0 μm以下であった。

【0050】(乳剤層塗布液の調製)先に調製した有機酸銀微結晶分散物B(銀1モル相当)に対し、ハロゲン化銀粒子Bをハロゲン化銀10モル%/有機酸銀1モル相当と、以下のポリマーラテックスおよび素材を添加して乳剤塗布液とした。

12

LACSTAR 3307B (大日本インキ化学工業 (株) 製; SBR ラテックス)431 g1,1-ビス (2ーヒドロキシー3, 5ージメチルフェニル)-3, 5, 5ートリメチルヘキサン (固体微粒子分散物)100 gトリプロモメチルフェニルスルホン (固体微粒子分散物)21.8 g

3,4 ージヒドロー4ーオキソー1,2,3 ーベンゾトリアジン (固体微粒子分散物)

4.3 g

【0051】 (乳剤面保護層塗布液の調製) イナートゼラチン10gに対し、界面活性剤Aを0.26g、界面活性剤Bを0.10g、シリカ微粒子(平均粒径サイズ2.5μm)1.0g、1,2ー(ビスビニルスルホニルアセトアミド)エタン0.4g、先に調整した本発明のフタラジン化合物あるいは比較化合物の固体微粒子分散物を表2に記載した量、および4ーメチルフタル酸65mgと、水66g 20を添加して表面保護層塗布液とした。

[0052]

【化14】_____

界面活性剤A

C₈F₁₇SO₂NCH₂COOK C₃H₇

界面活性剤B

C₁₃H₂₇ SO₃Na

【0053】(発色剤分散物の調整)酢酸エチル35gに対し、下記化合物1、2をそれぞれ2.5g,7.5g添加して攪拌して溶解した。その液にあらかじめ溶解したポリビニルアルコール10重量%溶液を50g添加し、5分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを脱溶媒で揮発させ、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製した。

【0054】 【化15】

40

14

【0055】 (バック面塗布液の調製) ポリビニルアル コール30gに対し、先に調製した発色剤分散物51g、下 記化合物20g、水250 g及びシルデックスH121 (洞 20 海化学社製真球シリカ、平均サイズ 1 2 μm) 2.0 g添 加してバック面塗布液とした。

[0056] 【化16】

化合物

$$\begin{array}{c} C_2 H_8 - \overset{H}{N} \\ C_2 H_8 - \overset{H}{N} \\ \end{array} C_2 + C_1 + C_2 + C_2 - C_1 + C_2 + C_3 + C_2 + C_3 + C_3 + C_4 + C_4 + C_5 +$$

【0057】 (塗布サンプルの作成) 上記の如く調製し

た乳剤層塗布液を、青色染料で色味付けした175 μmポ リエチレンテレフタレート支持体上に銀の塗布量が1.8 g/m²となるように、そして乳剤塗布層上に乳剤面保護 層塗布液をゼラチンの塗布量が1.8 g/m²となるように 同時重層塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバッ ク面塗布液を650nm の光学濃度0.7 となるように塗布し 塗布試料1~5の調製を終了した。

【0058】 (揮散性の評価) 調製した塗布試料1~5 を50℃、75%RTの条件に3日間保存した後、各試 料をアセトニトリル/水=9/1の混合溶媒に浸し30 分間超音波をあて膜抽出を行い写真材料中に残存してい たフタラジン、あるいはフタラジン誘導体の量を高速液 体クロマトグラフィーを用いて定量した。(高速液体ク ロマトグラフィー測定はPIC-A(Witers社製)を1 規定リン酸でpH7に調製した溶液と、資生堂製カプセ ルパックC18カラムを用いて行った。) 結果を表2に 示した。

[0059]

【表2】

(X) -							
	塗布	// _c	添加量	写真材料残存	備考		
	試料Na	化合物	(mol/Ag-mol)	量 (%)	NH) ~3		
	1	比较化合物A	0.06	6 0 96	比較例		
	2	" B	0, 06	80%	"		
	3	" C	0.06	80%	"		
	4	例示化合物 1 - 1	0,06	> 9 5 %	本発明		
	5	" I - 2	0.06	> 9 5 %	"		

【0060】表2より、本発明の化合物は熱現像写真材 料中での揮散性も改良されていることがわかる。

[0061]

【発明の効果】本発明による新規なフタラジン化合物

は、化合物その物自体、及び写真材料中に含有させた場 合の両方において加熱による揮散性が顕著に抑制されて いることがわかる。